



## PATENTSCHRIFT NR. 179100

Ausgegeben am 10. Juli 1954

METALLWERK PLANSEE GESELLSCHAFT M. B. H. IN REUTTE (TIROL)  
Hochwarm- und zunderfester Werkstoff für Heizleiter und Verfahren zu dessen Herstellung

Angemeldet am 24. August 1951. — Beginn der Patentdauer: 15. Dezember 1953.

Als Erfinder werden genannt: Dr. phil. Richard Kieffer in Reutte (Tirol), Dipl. Ing. Dr. techn. Kamillo Konopicky in Millstatt (Kärnten) und Dipl. Ing. Friedrich Benesovsky in Reutte (Tirol).

Werkstoffe für hohe Temperaturen, insbesondere für Heizleiter, werden bekanntlich aus hochschmelzenden Metallen, Metalloidkarbiden, Graphit usw. aufgebaut. Während die hochschmelzenden Metalle und Graphit nur unter Schutzgas oder reduzierenden Arbeitsbedingungen verwendet werden können, kann man aus Siliziumkarbid bestehende Widerstandskörper auch an Luft bzw. in oxydierender Atmosphäre verwenden.

10 Die Anwendung von Schutzgas schränkt den Einsatz der oben erwähnten Widerstandskörper dadurch ein, daß man einerseits häufig an komplizierte Ofenbauarten, gebunden, anderseits die reduzierende Ofenatmosphäre keineswegs immer erwünscht ist. Heizleiter aus Siliziumkarbid haben wieder den Nachteil, daß sie sehr spröde sind und im Betrieb den Widerstand ändern.

15 Es ist bereits vorgeschlagen worden, zunderfeste Werkstoffe für Heizleiter aus hochschmelzenden Metallen mit metallischen und nichtmetallischen, zunderfesten Deckschichten aufzubauen. So wurde beispielsweise versucht, Molybdän-Heizleiter mit Aluminium-Silizium-Deckschichten zu versehen, die durch Oxydation

20 nachträglich in Sillimanit-Schutzschichten übergeführt wurden. Solche Heizleiter haben den Nachteil, daß im Falle einer Verletzung der Deckschicht der Heizleiter rasch durchbrennt und somit unbrauchbar wird. Neuerdings wurde

25 auch vorgeschlagen, bei hochschmelzenden Metallen Deckschichten aus Metallsiliziden anzu bringen. Diesen Heizleitern haftet derselbe Nachteil wie den vorgenannten an, daß bei Verletzung der Schutzschicht eine vollkommene

30 Zerstörung des gesamten Heizleiters nicht aufzuhalten ist.

Es ist auch bereits bekannt, daß Molybdän-silizid zunderfest ist und selbst beim Glühen in einem lebhaften Sauerstoffstrom keine sichtbaren

35 Veränderungen zeigt. Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß Molybdän-silizid auch bei sehr hohen Temperaturen (über 1000 ° C) genügend zunderfest und mechanisch widerstandsfähig ist, um als Heizleiter verwendbar zu sein.

40 Erfindungsgemäß wird ein hochwarm- und zunderfester Werkstoff für Heizleiter für hohe Temperaturen durchgehend aus einer Molybdän-Silizium-Legierung gebildet, die noch weitere

Zusätze enthalten kann. Von besonderem Vorzug hat sich das Dreistoffsysteem Molybdän-Silizium-Aluminium gezeigt, gemäß welchem der Heizleiter, z. B. aus Molybdänsiliziden und Molybdänaluminiden, oder einer Molybdän-Silizium- und einer Aluminium-Silizium-Legierung oder Molybdän (beispielsweise in Form eines Skelettes) 50 und einer Aluminium-Silizium-Legierung oder Molybdänaluminid und Silizium aufgebaut sein kann.

Heizelemente gemäß vorliegender Erfindung können auf beliebige Art und Weise hergestellt werden. So ist es möglich, rohr- und stangenartige Körper durch Gießen, vorteilhafter jedoch nach pulvermetallurgischen Verfahren durch Strangpressen und anschließendes Sintern, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck, zu erzeugen. Es kann aber z. B. auch ein aus Molybdän, einer Molybdän-Silizium- oder Molybdän-Aluminium-Legierung gebildeter Skelettkörper mit einer Aluminium-Silizium-Legierung getränkt werden.

Im nachfolgenden sei die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Durch Schmelzen oder Heißpressen hergestelltes, pulverisiertes Molybdänsilizid ( $MoSi_2$ ) wird mit Plastifizierungsmitteln versetzt und durch Strangpressen zu Stäben oder Rohren geformt. Nach dem Ausdampfen des Plastifizierungsmittels werden bei Temperaturen von 1400 bis 1600 ° C die Preßlinge in einem Hochfrequenzvakuumofen etwa 1–2 Stunden gegliedt (gesintert). Man erhält auf diese Weise Sinterkörper mit metallischer Leitfähigkeit, verhältnismäßig guter Festigkeit und sehr hoher Zunderbeständigkeit.

Zur Herstellung eines Werkstoffes auf Molybdänsilizid- und Molybdänaluminid-Basis wird ein durch Schmelzen gewonnenes Molybdän-Disilizid fein pulverisiert und mit etwa 5% Molybdänaluminid versetzt. Das Gemisch wird mit einem Plastifizierungsmittel verpreßt, das bei Rotglut ausgetrieben wird. Nach einer Vorsinterung bei etwa 1100 ° C wird der Heizstab bei einer Temperatur von 1600 ° C im direkten Stromdurchgang in Vakuum, reduzierender oder in oxydierender Atmosphäre fertigesintert. Vor der Inbetriebnahme empfiehlt es sich auf alle

Fälle, den Heizleiter zur Bildung einer festhaftenden, gasdichten Zunderschicht kurzzeitig in oxydierender Atmosphäre zu erhitzen, besonders wenn die Hochsinterung unter nicht-  
oxydierenden Bedingungen stattgefunden hat. Hierbei bildet sich nach eventuell geringfügigen Abrauchen von Molybdän-Trioxyd eine quarzglasartige Zunderschicht, die erstaunlich festhaftend und gasdicht ist und auch bei mehr-  
hundertstündiger Erhitzung auf Temperaturen zwischen 1350 und 1600° C keine schädliche Oxydation des Grundkörpers zuläßt. Es kann angenommen werden, daß auch das aus dem Aluminid stammende Aluminiumoxyd ebenso wie niedere Molybdänoxyde an der Bildung der festhaftenden Deckschicht teilnehmen.

Der Vorteil hoch aluminiumoxydhaltiger Deckschichten von mehr mullit- oder sillimanit-  
artigem Charakter geht aus nachfolgendem Beispiel hervor:

70 Teile Molybdän-silizid und 30 Teile Molybdän-aluminid (ungefähr Zusammensetzung  $MoAl_5$ ) werden gemengt und in einer Schlauchpresse zu einem rohrförmigen Körper verpreßt. Der Preßling wird bei 1200° C in Kohlensäure vorgebrannt und darauf im direkten Stromdurchgang bei etwa 1600° C fertiggesintert. Vor der Endsinterung werden zweckmäßig verdickte Enden in Rohrform aufgesetzt und beim Hochsintern mit dem rohrförmigen Heizleiter verbunden.

Da die Leitfähigkeit des erfundungsgemäßen Werkstoffes auf Silizid-Aluminid-Basis bei Verwendung für Heizleiter verhältnismäßig hoch ist, können nur dünne Querschnittsformen wie dünne Stäbe bzw. dünnwandige Röhre Verwendung finden. In besonders gelagerten Fällen ist es zweckmäßig, zur Erhöhung des Widerstandes den Legierungskomponenten Zusätze hochschmelzender Oxyde zu geben, die möglichst mit den Grundkörpern keine Reaktion eingehen. Als solche Oxyde haben sich besonders die bei hohen Temperaturen leitenden Oxyde Zirkonoxyd und Thoriumoxyd, sowie die bei höheren Temperaturen praktisch nicht leitenden Oxyde Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd,  $SiO_2$ , je nach Verwendungszweck bewährt. Am nachfolgenden Beispiel seien diese Verhältnisse weiter erläutert:

Ein Gemenge aus 60% Molybdän-silizid, 50% Molybdän-aluminid und 30% Zirkonoxyd wird in flache Graphitmatrizen mit einer zylindrischen Ausnehmung geschüttet. Die Matrize wird anschließend einer Drucksinterpresse zugeführt und auf das Sintergut nach Erhitzung auf 55 1400° C ein leichter Druck von etwa 150

bis 200 kg/cm<sup>2</sup> ausgeübt. Die Erhitzung der Matrizen kann im Hochfrequenzfeld oder durch Widerstandserhitzung mit Hilfe der Graphitstempel erfolgen.

Der Erfindungsgegenstand ist jedoch nicht allein auf die Verwendung von Molybdän-Legierungen beschränkt, sondern es kann das Molybdän teilweise durch mindestens ein anderes hochschmelzendes Metall, wie Wolfram, Tantal, Niob usw. oder Chrom ersetzt sein.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Hochwarm- und zunderfester Werkstoff für Heizleiter für hohe Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß er durchgehend aus einer Molybdän-silizium-Legierung und gegebenenfalls weiteren Zusätzen besteht.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Molybdän-Silizium-Aluminium-Legierung besteht.

3. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Molybdän-siliziden und Molybdän-aluminiden besteht.

4. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Molybdän-Silizium- und einer Aluminium-Silizium-Legierung besteht.

5. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 50—85%, vorzugsweise 60—75% Molybdän und 15—50%, vorzugsweise 25—40% Silizium enthält.

6. Werkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er neben Molybdän und Silizium noch 1—50% der Gesamtmenge Aluminium enthält.

7. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Molybdän teilweise durch mindestens ein anderes hochschmelzendes Metall wie Chrom, Tantal, Niob oder Wolfram ersetzt ist.

8. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß hochschmelzende Oxyde, wie Zirkonoxyd, Thoriumoxyd, Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd, Siliziumdioxyd einzeln oder zu mehreren in einer Gesamtmenge bis zu 60%, vorzugsweise 20—30%, zugesetzt sind.

9. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus Molybdän, einer Molybdän-Silizium- oder Molybdän-Aluminium-Legierung gebildeter Skelettkörper mit einer Aluminium-Silizium-Legierung getränkt wird.